

**Porous fibre component mfr**

**Patent number:** DE4301396  
**Publication date:** 1994-07-21  
**Inventor:** GREULICH HARTMUT (DE)  
**Applicant:** GREULICH HARTMUT (DE)  
**Classification:**  
- international: C04B35/80; C04B30/02; B01D39/16; B28B1/52;  
D04H1/58  
- european: B01D39/20F; B01D39/20H4D; C04B30/02; C04B35/80;  
D04H1/58  
**Application number:** DE19934301396 19930120  
**Priority number(s):** DE19934301396 19930120

**Abstract of DE4301396**

To produce porous fibre components, the bonding material to secure the fibres against each other is a material (11) which is solid at room temp., and then heated.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

①⑫ Patentschrift  
①⑩ DE 43 01 396 C 2

②① Aktenzeichen: P 43 01 396.1-45  
②② Anmeldetag: 20. 1. 93  
④③ Offenlegungstag: 21. 7. 94  
④⑤ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 27. 7. 95

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 04 B 35/80**  
B 01 D 39/14  
C 04 B 38/00

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden.

⑦③ Patentinhaber:  
Greulich, Hartmut, Dr., 80992 München, DE

⑦② Erfinder:  
gleich Patentinhaber

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:

DE	36 16 265 C2
DE	41 14 218 A1
DE	39 35 276 A1
DE	39 33 039 A1
DE	38 38 153 A1
DE	35 41 444 A1
DE	32 46 755 A1
EP	2 23 022 A2

⑤④ Verfahren zur Herstellung von porösen Faserbauteilen

DE 4301396 C2

DE 4301396 C2

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von porösen Faserbauteilen, bei dem die Fasern mit einem Fixierungsmaterial in Kontakt gebracht werden.

Bei der Herstellung von Faserverbundkeramiken beispielsweise, wird ein poröses fasriges Zwischenprodukt hergestellt, das anschließend durch eine Gasphasen- oder Flüssigphaseninfiltration mit einer keramischen Matrix verdichtet wird. Das fasrige Zwischenprodukt muß eine hohe Porosität und gleichzeitig eine zur Handhabung und weiteren Bearbeitung ausreichende Festigkeit besitzen.

Aus der EP 223 022 A2 ist ein Verfahren der eingangs genannten Art bekannt, bei dem eine aus losen Fasern bestehende Matte oder ähnliches Faserwerkstück im CVD-Verfahren oder durch Abscheidung amorpher Produkte aus flüssiger Phase beschichtet wird derart, daß die Fasern sich an ihren Kreuzpunkten miteinander verbinden. Ein derartiges Bauteil hat eine selbsttragende Struktur. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß das flüssige Fixierungsmaterial in die Faserbündel eindringt, was für manche Anwendungsfälle nachteilig ist.

Ein Verfahren zur Herstellung faserverstärkter Keramik mit Hilfe fester Ausgangssubstanzen (Silazane) ist in DE 41 14 218 A1 beschrieben. Die Substanzen (Keramikpulver, Kurzfasern und Silazanbindemittel) werden gemischt und bei hohen Temperaturen miteinander versintert. Es entsteht ein Bauteil mit geringer Porosität. Es werden in diesem Verfahren Kurzfasern eingesetzt und die Fasern werden direkt mit dem Fixierungsmittel vermischt. Der mit diesem Verfahren erzeugte Werkstoff hat eine kleine Porosität. Das Verfahren ist nicht geeignet zur Erzeugung von hochporösen Fasergelegen zur nachfolgenden Gasphasen- oder Flüssigphaseninfiltration.

Die Herstellung von Formlingen aus keramischen oder metallischen Fasern ist in DE 39 35 276 A1 beschrieben. Hier werden die Fasern mit dem Bindemittel vermischt und danach die gewünschte Werkstückgeometrie durch Strangpressen oder Spritzgießen erzeugt. Auch hier wurden mit Bindemitteln imprägnierte Kurzfasern eingesetzt.

Die Verwendung von Langfasergelegen zur Herstellung faserverstärkter Keramik wird in DE 36 16 265 C2 beschrieben. Als Matrix wird eine Suspension von Keramikpartikeln in Wasser oder Alkohol, also in flüssiger Form verwendet. Es entsteht nach der Wärmebehandlung eine Glaskeramik hoher Dichte und sehr geringer Porosität.

Eine Methode zur Herstellung poröser Keramikstrukturen wird in DE 35 41 444 A1 beschrieben. Durch Infiltrieren von Polyuretanschäumen mit Keramikschlickern, die auch Kurzfasern enthalten können und anschließendem Herausbrennen des Polyuretanschaums entsteht eine sehr poröse Keramikstruktur. Aber auch hier wird mit Kurzfasern gearbeitet, die zudem vor der Formgebung mit dem Bindemittel in Verbindung gebracht wurden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, bei dem das Eindringen von Fixierungsmaterial in die Faserbündel vermindert werden kann.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß durch die Merkmale des Anspruchs 1 gelöst.

Durch die Konsistenz des Materials als Feststoff wird erreicht, daß das Material nur wenig in die Faserbündel

eindringt und nur die Verbindung zwischen den Faserbündeln bzw. den Gewebelagen bewerkstelligt. Es ist daher möglich, mit erheblich weniger Fixierungsmaterial (bis zu 1/50tel) vorfixierte Fasergelege zu erzeugen als bei Verwendung flüssigen Fixierungsmaterials. Dieses führt außerdem zu einer erhöhten Porosität des Faserbauteiles. Dies ist insbesondere bei der Gasphasen- oder Flüssigphaseninfiltration vorteilhaft, indem das Matrixmaterial besser infiltrierbar ist. Die erhöhte Porosität läßt die Gase oder die Flüssigkeit, aus der die Keramikmatrix abgeleitet wird, besser in das Innere von Bauteilelementen eindringen, die eine höhere Wanddicke aufweisen. Ein weiterer Vorteil ist, daß es möglich ist, eine höhere Menge an Keramikmatrix in das Fasergelege einzubringen, denn die mechanischen Eigenschaften einer faserverstärkten Keramik werden hauptsächlich durch die Keramikmatrix bestimmt, wogegen das eingebrachte Fixierungsmaterial eher schwächend wirkt.

Poröse Bauteile dieser Art eignen sich für diverse Anwendungszwecke, wie z. B. für die Herstellung von Partikelfiltern, oder als Grundbauteil zur Herstellung von faserverstärkter Keramik oder Metallen.

Es sind zwar Verfahren bekannt (DE 32 46 755 A1, DE 39 33 039 A1, DE 38 38 153 A1), in denen langfaserverstärkte Werkstücke hergestellt werden, jedoch unter Verwendung von Prepregs (harzgetränkte Gewebelagen oder unidirektional gelegte Fasern). In DE 38 38 153 A1 wird zusätzlich ein Verfahren beschrieben, diese Prepregs auch mit thermoplastischer Matrix herzustellen. Keine der genannten Anmeldungen beschreibt jedoch den Aufbau einer Faserstruktur aus mehreren Lagen nicht vorimprägnierten Endlosfasermaterials (UD oder Gewebe). In DE 32 46 755 A1 wird zusätzlich ein Verfahren genannt, in dem Wabenschichten mit Endlosfasergelegen durch Verschmelzen mit Thermoplastfolien verbunden werden. Auch hier werden vorimprägnierte Endlosfasergelege (Prepregs) verwendet und die Wabenschichten enthalten nur Kurzfasern (Papier). Ein solches Verfahren ist sehr gut dazu geeignet, leichte und dennoch feste Strukturbauteile zu fertigen, nicht aber zur Herstellung einer faserverstärkten Keramik durch nachträgliche Infiltration eines langfaserverstärkten Vorkörpers.

Für temperaturbeständige Materialien wie eine Faserverbundkeramik eignen sich insbesondere organische Verbindungen, wie z. B. Siliziumverbindungen für die Fixierung der Fasern. Nach dem Aufstreuen auf die Fasergelege haben die Kleberpartikel noch keine oder nur eine geringe Haftung auf den Fasern. Dies kann dadurch erreicht werden, daß die Fasern mit einem Lösungsmittel behandelt werden, die den festen Kleber auflösen und dadurch eine Haftung zustande bringen oder daß die Fasern allein oder zusammen mit dem Kleber einer Temperaturbehandlung unterzogen werden, die den Kleber anschmelzen läßt. Dadurch wird eine intensive Verbindung zwischen den Faserlagen und dem Kleber geschaffen, ohne daß der Kleber vollständig in die Faserbündel eindringt. Er wirkt nur als Verbindungsglied zwischen den einzelnen Faserlagen.

Die in die Fasergelege eingebrachten organischen Verbindungen werden schließlich bei 100° bis 300°C unter Verwendung von Stützformen einer Temperaturbehandlung unterzogen. Dies kann eine Härtung von organischen bzw. siliziumorganischen Harzen sein oder auch ein kurzes Anschmelzen von thermoplastischen Matrixpartikeln. Gleichzeitig kann durch die Anwendung von Formen das Fasergelege noch etwas verdichtet werden, so daß auch ein für die weiteren Prozeß-

schritte optimaler Faservolumengehalt eingestellt werden kann. Damit sind die Fasergelege vorfixiert und können als Ganzes für weitere Behandlungen gehandhabt werden.

Vor einer Gasphasen- oder Flüssigphaseninfiltration von Matrixmaterial wird das Fixierungsmaterial vorzugsweise noch einer Pyrolyse unterzogen. Dieser Prozessschritt wird vorgenommen, damit Pyrolyseprodukte das eigentliche Einbringen der keramischen Matrix nicht stören. Dabei werden die organischen Substanzen in Kohlenstoff und siliziumorganische Verbindung in eine Keramiksubstanz mit einem hohen Silizium-Anteil überführt.

Die festen Fixierungsmaterialien können sowohl in der Form einer Folie, wie in der Form von Pulver auf die Fasergewebe aufgetragen werden.

Die Erfindung wird an Hand von in der Zeichnung dargestellten Ausführungsbeispielen näher beschrieben.

In Fig. 1 wird ein erstes Fasergelege 10 aus C, SiC,  $Al_2O_3$  oder andern Fasern gezeigt, auf das ein pulveriges Fixierungsmaterial 11, beispielsweise ein Polyamid, ein Polysilazan oder ein bereits mit Härter vermisches Epoxid, aufgestreut wird. Darauf wird ein zweites Fasergelege 12 gelegt und ebenfalls mit dem Fixierungspulver 11 bestreut und mit einem dritten Fasergelege, das nicht gezeigt ist, abgedeckt. Die Zahl der übereinandergeschichteten Fasergelege richtet sich nach der gewünschten Bauteildicke.

Anstelle von pulverigem Fixierungsmaterial 11 kann gemäß Fig. 2 in Folien 13 verarbeitetes Fixierungsmaterial verwendet werden, das ebenfalls zwischen Fasergelegen 14, 15, 16 usw. gelegt wird.

Diese Faserpackungen 10, 12 bzw. 13 bis 15 werden dann in einem Ofen temperaturbehandelt, wobei sich die Behandlungstemperatur nach dem jeweilig verwendeten Fixierungsmaterial 11 bzw. 13 richtet. Wird thermoplastisches Material wie z. B. Polyethylen verwendet, wird das Fasergelege bei ca.  $130^\circ C$  temperaturbehandelt, ein kalthärtendes Epoxidharz benötigt eine Temperatur von ca.  $50^\circ C$ , ein Phenolharz bis zu  $200^\circ C$ . Üblich ist eine Aufheizrate von  $5^\circ C/Minute$  und eine Haltezeit von 1 Stunde bei der Maximaltemperatur. Nach dieser Temperaturbehandlung sind die Fasergelege selbsttragend.

Vor der Einbringung der keramischen oder metallischen Matrix wird das fixierte Fasergelege unter Schutzgas (z. B.  $N_2$  oder Argon) auf eine Temperatur gebracht, die oberhalb der Zersetzungstemperatur des eingebrachten Fixierungsmittels ist. Am besten bewähren sich dabei Temperaturen oberhalb  $600^\circ C$ . Ein gebräuchliches Temperaturprogramm ist eine Aufheizrate von  $1^\circ C/Minute$  auf die Maximaltemperatur und eine Haltezeit von 2 Stunden bei dieser Temperatur. Es können aber auch Haltezeiten und langsame Aufheizraten in Temperaturbereichen, in denen das Fixierungsmaterial sich chemisch sehr stark verändert, vorteilhaft sein.

Diese zweite Temperaturbehandlung führt zu einer chemischen Umwandlung der Fixierungsmatrix in eine temperaturbeständige Substanz. Ist die Ausgangssubstanz z. B. ein organisches Harz, so wird dieses in Kohlenstoff überführt. Diese zweite Temperaturbehandlung kann auch durchgeführt werden, während das Fasergelege auf die zur Infiltration der keramischen Matrix aufgeheizt wird, die entstehenden Pyrolysegase können dabei aber die Infiltrationsapparaturen verunreinigen, so daß zu Erzielung optimaler Materialeigenschaften der faserverstärkten Keramik ein separater Schritt vorzuziehen ist.

Nach der Pyrolyse des Fasergeleges als zweiter Temperaturbehandlung kann das fixierte Fasergelege nun weiteren Verfahrensschritten unterzogen werden, welche die Infiltration der eigentlichen Matrix bewirken und so zu dem herzustellenden Bauteil führt.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von porösen Faserbauteilen, bei dem die Fasern mit einem bei Raumtemperatur festen Fixierungsmaterial in Kontakt gebracht und anschließend temperaturbehandelt werden, dadurch gekennzeichnet, daß Fasergelege (10) aus Endlosfasern (20) hergestellt und ohne Imprägnierung in mindestens zwei Lagen (10) aufeinandergelegt wurden, wobei auf jeder Lage Fixierungsmaterial (11, 15) in Form von Pulver oder Folie zur Fixierung der Lagen aufgebracht wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß für Bauteile aus keramischen- oder C-Fasern (20, 21) als Fixierungsmaterial (11, 13) organische Polymere oder deren Vorstufen, z. B. Siliziumverbindungen, Pulver oder Folien mit den Fasern kontaktiert und anschließend durch Temperaturbehandlung gehärtet werden.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fixierungsmaterial durch eine Temperaturbehandlung zum Kleben mit den Fasern gebracht wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fixierungsmaterial durch die Anwendung von Lösungsmitteln zum Kleben mit den Fasern gebracht wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Temperaturbehandlung des Fixierungsmaterials Stützformen zum Einsatz gebracht werden.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß bei der Temperaturbehandlung des Fixierungsmaterials die Fasergelege durch Anlegen eines äußeren Drucks verdichtet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Fixierungsmaterial (11, 13) nach dem Härtevorgang pyrolysiert wird.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

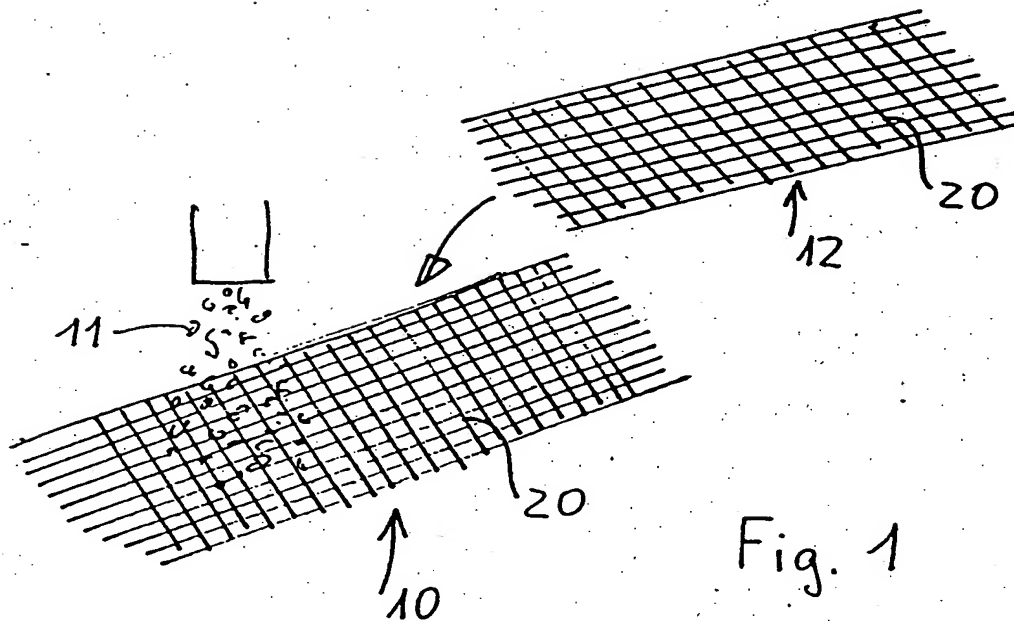


Fig. 1

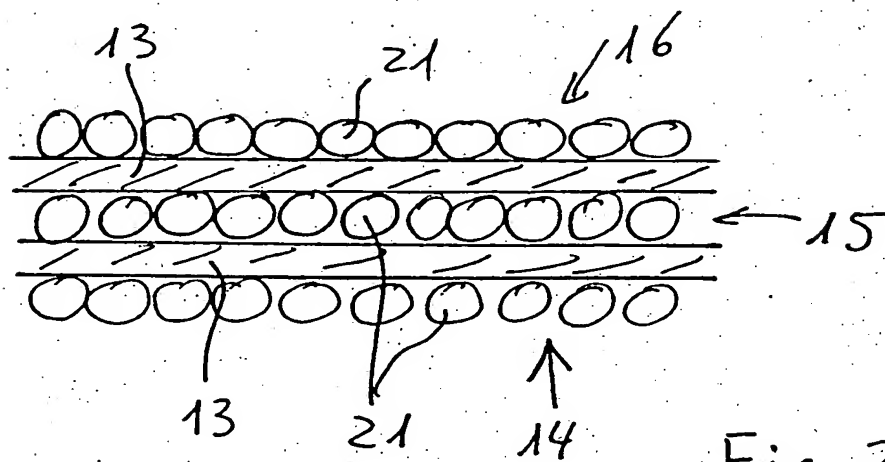


Fig. 2